

jc542 U.S. PTO  
09/160133

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **31 AOUT 1998**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR**

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

**DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS**

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

**FR 97 12035**

**DBo/PDe**

**TITRE DE L'INVENTION:** Cristaux de maltitol de formes particulières, compositions cristallines les contenant et procédés pour leur préparation.

Le titulaire, **ROQUETTE FRERES S.A.**  
représenté par :

**LE(S) SOUSSIGNÉ(S)** **CABINET PLASSERAUD**  
84, rue d'Amsterdam  
F-75440 PARIS CEDEX 09

**DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)** (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

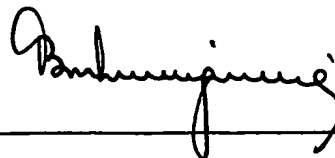
- 1) **LELEU Jean Bernard**  
Place du 8 mai 1945  
62136 LESTREM - FRANCE
- 2) **HAON Patrick**  
24, Boulevard Hanauer  
67500 HAGUENAU - FRANCE
- 3) **DUFLOT Pierrick**  
773, rue de la neuve voie  
62136 LACOUTURE - FRANCE
- 4) **LOOTEN Philippe**  
66, Allée de l'Artois  
Parc de la Carnoy  
59130 LAMBERSART

**NOTA :** A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Paris, le 14 Août 1998

**Didier BOULINGUIEZ**  
CPI n° 92 1035



**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

DATE DE REMISE DES PIÈCES <b>26.09.1997</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL <b>97 12035 -</b> DÉPARTEMENT DE DÉPÔT <b>75</b> DATE DE DÉPÔT <b>26 SEP. 1997</b>		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 09  n° du pouvoir permanent : PG 1273    références du correspondant : DBo/ELD-DPB97034    téléphone : 01 44 63 41 11	
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen  Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non		demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° date	
Titre de l'invention (200 caractères maximum)  <p style="text-align: center;">"Cristaux de maltitol de formes particulières, compositions cristallines les contenant et procédés pour leur préparation"</p>			
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN . . . . . code APE-NAF . . . . . Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination  <p style="text-align: center;">ROQUETTE FRERES</p>		Forme juridique  <p style="text-align: center;">Société anonyme</p>	
Nationalité (s) Française		Pays	
Adresse (s) complète (s)  <p style="text-align: center;">62136 LESTREM</p>		Pays  <p style="text-align: center;">FRANCE</p>	
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>			
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée			
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission			
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE			
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°    date    n°    date			
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription)  <p style="text-align: center;">D. BOULINGUIEZ N° 92-1035</p>		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION  	
SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI  			

**CRISTAUX DE MALTITOL DE FORMES PARTICULIERES, COMPOSITIONS  
CRISTALLINES LES CONTENANT ET PROCEDES POUR LEUR  
PREPARATION**

5           La présente invention concerne des cristaux de maltitol de formes particulières et des compositions cristallines les contenant. Elle a trait également à un procédé particulier d'obtention de ces cristaux et compositions.

10           Le 4-O-alpha-D-glucopyranosyl-D-glucitol appelé communément maltitol, est un polyol obtenu industriellement par hydrogénation du maltose. Il présente un grand intérêt en raison du fait qu'il est plus stable chimiquement et moins calorique que le saccharose, tout en possédant  
15           avantageusement des propriétés organoleptiques très voisines de celles de ce sucre. De plus, le maltitol possède la particularité de n'être pas cariogène, ce qui lui ouvre et lui a déjà ouvert, de multiples applications dans l'industrie, notamment dans les industries alimentaires et  
20           pharmaceutiques.

          Pendant très longtemps, le maltitol n'a été présenté que sous forme de sirops de faible richesse. Ce polyol est par exemple le composé majoritaire présent dans les sirops LYCASIN<sup>R</sup> 80/55 et MALTISORB<sup>R</sup> 75/75 commercialisés depuis près  
25           de vingt ans par la demanderesse. Les teneurs en maltitol de ces sirops ne dépassent jamais 78 % de leur matière sèche.

          Puis, le maltitol a été commercialisé sous forme de poudres amorphes et impures. Cela a été le cas même après que l'on ait mis en évidence que le maltitol était une  
30           molécule cristallisable. C'est ainsi que l'on a souvent séché par atomisation des solutions de maltitol. Si on se réfère à la littérature, cette technique a toujours été considérée comme particulièrement difficile à mettre en

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDI- CATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
21, 22			X	5 DEC 97	HL J - 1 1 DEC. 1997

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article 28 du décret du 19 septembre 1979, est signalé par la mention "R.M." (revendications modifiées).

BT 244 / 171180

oeuvre en raison d'un collage important dans les tours d'atomisation mais aussi du caractère très hygroscopique des poudres ainsi obtenues. De nombreux brevets témoignent d'un travail important visant à remédier à ces problèmes. On peut  
5 citer par exemple :

- les brevets GB 1.383.724, JP 49-87619 et US 4.248.895 dans lesquels il est proposé d'ajouter avant atomisation aux solutions de maltitol diverses substances telles que des alginates, celluloses, amidons modifiés, polyvinylpyrrolidone, polymères hydrophiles, protéines ou  
10 extraits protéiques, de façon à réduire le collage dans les tours d'atomisation.

- les brevets JP 50-59312 et JP 51-113813 dans lesquels sont décrites des méthodes d'atomisation de compositions anhydres de maltitol fondu.  
15

- les brevets JP 49-110620, US 3.918.896, US 3.915.736, JP 50-129769 et JP 48-61665 dans lesquels sont données des méthodes visant à réduire l'hygroscopicité des poudres anhydres de maltitol, soit par ajout de substances  
20 antimottantes, soit par enrobage des poudres de maltitol par des saccharides, des polyols ou des matières grasses, ou soit encore par granulation humide.

A la connaissance de la Demanderesse, ce n'est que vers 1980 que l'on a mis en évidence des cristaux de maltitol. Auparavant, ce polyol n'était pas connu comme  
25 formant facilement des cristaux. Ce postulat erroné, resté longtemps ancré dans les esprits, trouve en réalité son origine dans le fait que la cristallisation du maltitol à partir d'une solution sursaturée n'est pas aussi spontanée  
30 que dans le cas d'autres polyols comme le mannitol, l'érythritol ou l'isomalt par exemple. Certaines caractéristiques propres au maltitol comme en particulier sa

viscosité et sa solubilité seraient à l'origine des difficultés constatées.

La seule forme cristalline connue à ce jour pour le maltitol est la forme anhydre laquelle a fait l'objet d'une protection large par brevet de la part de la société HAYASHIBARA. Pour connaître les caractéristiques de cette forme cristalline, on pourra au besoin se référer par exemple au brevet US 4.408.041 déposé en 1981 par cette société, ou à l'article "X-ray crystal structure of maltitol (4-O-alpha-D-glucopyranosyl-D-glucitol)" de SHOICHI OHNO et al., paru dans "Carbohydrate Research, 108 (1982), 163 - 171. Quelques années plus tard sont apparues sur le marché les premières poudres pseudo-cristallines de maltitol. Celles-ci furent, et le sont toujours encore aujourd'hui pour certaines d'entre elles, préparées par une technique de "massé" consistant à faire prendre en masse une solution déshydratée de maltitol présentant une richesse pouvant atteindre au mieux 90 %, par ajout d'une amorce composée de cristaux de sucres ou de polyols. Un tel procédé est par exemple décrit dans les documents JP 57-47680 et JP 58-158145 . Il a également été proposé dans le brevet US 4.408.041 cité plus haut, de préparer des mélanges cristallins pulvérulents, appelés "total sugar", par atomisation de suspensions contenant d'une part des cristaux de maltitol et d'autre part d'autres polyols tels que sorbitol, maltotriitol et maltotétraitol en quantité importante. De tels mélanges cristallins pulvérulents contiennent si l'on s'en réfère aux exemples 3 et 4 de ce brevet, 85,4 % de maltitol sur sec.

Un pas décisif dans la mise au point de poudres cristallines de maltitol de très haute richesse a été franchi, grâce aux travaux de la demanderesse, par la mise au point de nouveaux procédés de fabrication basés sur

l'emploi de techniques de fractionnement par chromatographie continue. Ces procédés, objets des brevets EP 0.185.595 et EP 0.189.704, permettent d'obtenir à un coût compétitif, des poudres d'une pureté atteignant 99 %, par la simple cristallisation dans l'eau du maltitol présent dans une fraction chromatographique riche en ce polyol. Une telle poudre cristalline est par exemple commercialisée depuis plusieurs années par la demanderesse sous l'appellation MALTISORB<sup>R</sup> cristallisé.

Les techniques dites de "massé" d'une part et de cristallisation dans l'eau d'autre part, sont aujourd'hui quasiment les seuls procédés employés industriellement. Les produits ainsi obtenus, dont la cristallinité est très variable, ne conviennent pas tous particulièrement bien à certaines applications comme celles du chewing-gum ou du chocolat.

En revanche, il est d'autres applications où ces produits ne sont pas totalement satisfaisants. C'est le cas par exemple lorsque l'on souhaite utiliser du maltitol pour remplacer le saccharose ou le lactose dans les formes sèches pharmaceutiques telles que les gélules, les médicaments du type poudres à dissoudre, les comprimés et les préparations nutritives pulvérulentes à diluer. C'est également le cas lorsque l'on souhaite réaliser le même genre de substitution dans les aliments sucrés tels que les boissons en poudre, les entremets, les préparations pour gâteaux ou les poudres chocolatées ou vanillées pour petit déjeuner.

On constate pour ces applications particulières, notamment pour les poudres pseudo-cristallines de maltitol obtenues par la technique de "massé" et à un degré moindre pour les poudres cristallines de maltitol obtenues par cristallisation dans l'eau, que celles-ci présentent un ou plusieurs défauts comme en particulier ceux de s'écouler



a en effet mis en évidence que, contre toute attente, la forme des cristaux de maltitol était fonction de la teneur en maltotriitol d'un sirop de maltitol destiné à être cristallisé. La Demanderesse a constaté qu'en contrôlant la teneur en maltotriitol d'un sirop de maltitol, il était possible d'orienter la forme des cristaux de maltitol vers l'une ou l'autre des formes ou vers un mélange des deux formes, lorsque ce sirop de maltitol est soumis à une étape de cristallisation.

En conséquence, selon un premier aspect, l'invention a trait à des cristaux de maltitol modifiés, caractérisés par le fait qu'ils sont de forme bipyramidale comprenant deux tétraèdres réguliers juxtaposés par leur base de section carrée de 50 à 500  $\mu\text{m}$  environ de côté, constituant ainsi des octaèdres réguliers d'environ 50 à 500  $\mu\text{m}$  de longueur d'arête.

Selon un deuxième aspect, l'invention concerne également des cristaux de maltitol modifiés, caractérisés par le fait qu'ils sont de forme prismatique se terminant par des faces planes constituant un tétraèdre, et qu'ils ont une longueur de 100 à 400  $\mu\text{m}$  et une largeur d'environ 20 à 100  $\mu\text{m}$ .

Les formes de cristallisation (bipyramidales ou prismatiques) ont nécessairement des conséquences importantes tant au niveau de la fabrication que des applications. Ainsi, une masse semi-cristallisée de maltitol, comprenant un certain pourcentage de cristaux prismatiques est plus visqueuse qu'une masse comprenant le même pourcentage de cristaux bipyramidaux, toute chose étant égale par ailleurs, et cela notamment lorsque les cristaux sont de taille importante.

C'est ainsi que pour préparer du maltitol atomisé, il est préférable de retenir des suspensions très pauvres en

maltotriitol et comprenant de plus des cristaux bipyramidaux plutôt que prismatiques pour éviter un empatement. Par ailleurs, l'utilisation de cristaux de maltitol bipyramidaux s'avère intéressante pour la production de chocolat (masse plus liée avant raffinage), de chewing-gums (possibilité de conserver une texture souple avec une quantité élevée de maltitol pulvérulent), de formes sèches pharmaceutiques (meilleur écoulement) etc ...

A contrario, une forme prismatique est plus compressible et permet un empatement (prise en masse) à faible teneur en cristaux, recherché parfois (pâtes à mâcher, centres de chewing-gum à dragéifier).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront clairement à la lecture de la description qui suit, faite en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 représente une photographie au microscope électronique à balayage d'un cristal de forme bipyramidale conforme à l'invention ;

- la figure 2 représente une photographie au microscope électronique à balayage d'un cristal de forme prismatique conforme à l'invention.

L'invention concerne donc tout d'abord les cristaux bipyramidaux et prismatiques illustrés aux figures 1 et 2.

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL 5410, après avoir métallisé les cristaux à l'or grâce à un métalliseur JEOL JFC 1100 E (épaisseur de la couche d'or 100 Angstroms).

Les cristaux ont été observés sous une tension de 5 kV. Les photographies sont captées sur le microscope avec un grossissement de 350 fois (figure 1) et de 200 fois (figure 2) puis agrandies lors de l'impression. Toutefois,

une échelle reste inscrite sur la photographie et indique ainsi la taille réelle des cristaux.

Le cristal de la figure 1 est de forme massive, bipyramidale. Plus précisément, il a la forme de deux  
5 trétraèdres réguliers, juxtaposés par leur base de section carrée, de 50 à 500  $\mu\text{m}$  environ de côté, constituant ainsi des octaèdres réguliers d'environ 50 à 500  $\mu\text{m}$  de longueur d'arête.

Le cristal de la figure 2 apparaît comme un bâtonnet  
10 se terminant en pointe. Plus précisément, il a une forme prismatique dont la longueur est plus importante que la largeur (approximativement 5 fois plus importante que la largeur), se terminant par des faces planes constituant un tétraèdre. Ce bâtonnet a une longueur d'environ 100 à 400  $\mu\text{m}$   
15 sur une largeur d'environ 20 à 100  $\mu\text{m}$ .

L'invention concerne encore une composition cristalline de maltitol, caractérisée par le fait qu'elle est constituée :

- soit de cristaux bipyramidaux conformes à  
20 l'invention ;
- soit de cristaux prismatiques conformes à l'invention ;
- soit à la fois de cristaux bipyramidaux et prismatiques.

25 La première caractéristique essentielle des compositions de maltitol selon l'invention, tient au fait qu'elles sont cristallisées, ce qui leur confère une très haute stabilité vis-à-vis de l'humidité. Elles ont par conséquent une faible tendance à prendre en masse ou à  
30 motter. Aussi, leur usage est-il aisé et il n'est pas impératif de prendre des dispositions draconiennes pour prévenir ce risque.

Ces compositions cristallines de maltitol présentent toutes une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 %, et  
5 avantageusement une teneur réduite en maltosyl-1,6 maltitol.

Ce qui les différencie les unes des autres, c'est la teneur en maltotriitol.

Ainsi, lorsque la composition cristalline de maltitol est constituée de cristaux de maltitol de forme  
10 bipyramidale, elle présente une teneur en maltotriitol, en poids sur matière sèche, inférieure à 1 %.

Lorsque la composition cristalline de maltitol est constituée de cristaux de maltitol de forme prismatique, elle présente une teneur en maltotriitol, en poids sur  
15 matière sèche, supérieure ou égale à 4 %.

Et lorsque la composition cristalline de maltitol est constituée à la fois de cristaux de maltitol de forme bipyramidale et de forme prismatique, elle présente une  
20 teneur en maltotriitol, en poids sur matière sèche, comprise entre 1 et 4 %.

La notion de richesse doit être entendue, dans le cas de la présente invention, comme correspondant au pourcentage de maltitol exprimé en poids sec/sec par rapport à l'ensemble des carbohydrates présents dans la composition  
25 cristalline de maltitol. Les carbohydrates peuvent être des polyols tels qu'en particulier le sorbitol, le maltotriitol et le maltotétraitol.

Les compositions cristallines de maltitol conformes à l'invention peuvent contenir, sans que leur présence altère de façon significative la cristallinité de ces  
30 compositions, certaines substances telles que par exemple des édulcorants intenses, des colorants, des pigments, des parfums, des arômes, des vitamines, des minéraux, des oligo-

éléments, des principes actifs pharmaceutiques ou vétérinaires, des esters d'acides gras, des acides organiques ou minéraux et leurs sels, des matières protéiques comme les protéines, les acides aminés et les enzymes.

Les compositions cristallines de maltitol sont susceptibles d'être obtenues par cristallisation d'un sirop de maltitol présentant une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 % et plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur en maltotriitol qui, selon la composition que l'on désire obtenir, est inférieure à 1 %, comprise entre 1 et 4 %, ou supérieure à 4 % en poids sur matière sèche.

L'une des caractéristiques essentielles de l'invention est donc de faire varier les teneurs en maltotriitol des sirops de maltitol à cristalliser tout en maintenant avantageusement une teneur réduite en maltosyl-1,6 maltitol.

C'est pourquoi, l'invention concerne encore un procédé pour orienter la forme des cristaux de maltitol, caractérisé par le fait qu'il consiste à contrôler la teneur en maltotriitol du sirop de maltitol à cristalliser. Ce contrôle de la teneur en maltotriitol du sirop de maltitol à cristalliser peut être effectuée en amont et/ou en aval de l'étape de cristallisation.

En amont de l'étape de cristallisation :

- au niveau de la fabrication du sirop de maltose en mettant en oeuvre des enzymes hydrolysant le maltotriose, et/ou
- en effectuant un tamisage moléculaire du sirop de maltose destiné à être hydrogéné puis cristallisé, et/ou
- en effectuant un tamisage moléculaire du sirop de maltitol destiné à être cristallisé, et/ou

- en effectuant une hydrolyse enzymatique du sirop de maltitol destiné à être cristallisé.

En aval de l'étape de cristallisation :

5       - en redissolvant la composition cristalline de maltitol dans l'eau et en effectuant un tamisage moléculaire sur le sirop ainsi obtenu et/ou une hydrolyse enzymatique, et/ou

10       - en redissolvant la composition cristalline de maltitol dans l'eau et en y ajoutant les quantités de maltotriitol nécessaires pour obtenir, après recristallisation, une nouvelle composition cristalline de maltitol conforme à l'invention présentant la teneur désirée en maltotriitol.

15       Toutes ces possibilités de contrôle de la teneur en maltotriitol peuvent être utilisées seules ou en combinaison les unes avec les autres.

20       De ce qui précède, il ressort donc que le procédé pour orienter la forme des cristaux de maltitol, conforme à l'invention, présente une très grande souplesse d'utilisation. Il permet en effet de passer indifféremment de cristaux de forme bipyramidale à des cristaux de forme prismatique et réciproquement.

25       Pour préparer le sirop de maltitol qui permet, après cristallisation, d'obtenir les compositions conformes à l'invention, on met en oeuvre le procédé décrit ci-dessous ou un procédé équivalent.

30       La première étape du procédé est en soi connue. Elle consiste à liquéfier un lait d'amidon dont l'origine botanique peut être quelconque : il peut provenir du blé, du maïs ou de la pomme de terre par exemple.

      Ce lait d'amidon ou de féculé est additionné d'acide dans le cas d'une liquéfaction dite acide, ou d'une  $\alpha$ -amylase dans le cas d'une liquéfaction enzymatique.

Dans le procédé conforme à l'invention, on préfère effectuer une hydrolyse ménagée du lait d'amidon de façon à obtenir un lait d'amidon liquéfié à faible taux de transformation. Ainsi, les conditions de température, de pH, de taux d'enzyme et de calcium, connues de l'homme du métier, sont déterminées de manière telle qu'elles permettent d'obtenir un DE (Dextrose Equivalent) inférieur à 10, de préférence inférieur à 6, et plus particulièrement inférieur à 4.

De préférence, l'étape de liquéfaction est conduite en deux sous-étapes, la première consistant à chauffer, pendant quelques minutes et à une température comprise entre 105 et 108°C, le lait d'amidon en présence d'une  $\alpha$ -amylase (type TERMAMYL<sup>R</sup> 120L commercialisée par la société NOVO) et d'un activateur à base de calcium, la seconde consistant à chauffer le lait d'amidon ainsi traité à une température comprise entre 95 et 100°C pendant une à deux heures.

Une fois l'étape de liquéfaction terminée, dans les conditions de teneur en matières sèches, de pH, de taux d'enzyme et de calcium bien connues de l'homme du métier, on procède à l'inhibition de l' $\alpha$ -amylase. Cette inhibition de l' $\alpha$ -amylase peut se faire de préférence par voie thermique, en procédant en sortie de liquéfaction à un choc thermique de quelques secondes à une température supérieure ou égale à 130°C.

On effectue ensuite l'étape de saccharification. Lors de cette étape, on soumet tout d'abord le lait d'amidon liquéfié à l'action d'une  $\alpha$ -amylase maltogénique, telle que celle commercialisée par la société NOVO, sous le nom Maltogénase<sup>R</sup>. Lors de cette première étape de saccharification, l' $\alpha$ -amylase maltogénique peut être ajoutée en une seule fois ou en plusieurs fois.

A ce stade du procédé, il est déjà possible de contrôler la teneur en maltotriose (qui après hydrogénation conduit au maltotriitol) formé au cours de l'hydrolyse de l'amidon, en ajustant la quantité d'  $\alpha$ -amylase maltogénique en fonction de la teneur en maltotriose et donc de la forme des cristaux de maltitol que l'on souhaite obtenir.

On poursuit ensuite, après avoir laissé agir l'  $\alpha$ -amylase maltogénique, la saccharification du lait d'amidon liquéfié au moyen d'une  $\beta$ -amylase telle que celle commercialisée par la société GENENCOR sous la dénomination SPEZYME<sup>R</sup> BBA 1500.

Lors de ces étapes, il convient d'associer aux enzymes ayant une activité maltogénique (  $\alpha$ -amylase maltogénique et  $\beta$ -amylase) une enzyme hydrolysant spécifiquement les liaisons  $\alpha$ -1,6 de l'amidon. Cet ajout d'une enzyme débranchante permet d'une part d'accélérer les réactions d'hydrolyse sans simultanément accélérer les réactions de reversion et, d'autre part, de réduire la quantité d'oligosaccharides hautement branchés résistant normalement à l'action des enzymes maltogéniques.

Cet ajout d'enzyme débranchante peut se faire au moment de l'ajout de l'  $\alpha$ -amylase maltogénique ou au moment de l'ajout de la  $\beta$ -amylase.

Cette enzyme débranchante est choisie dans le groupe constitué par les pullulanases et les isoamylases.

La pullulanase est, par exemple, celle commercialisée par la société ABM sous la dénomination PULLUZYME<sup>R</sup>.

L'isoamylase est, par exemple, celle commercialisée par la société HAYASHIBARA.

Avantageusement, le procédé est mis en oeuvre en présence d'isoamylase pour laquelle la société demanderesse a constaté qu'elle permettait non seulement d'obtenir un



sirop de maltose présentant une teneur en maltose plus élevée qu'en utilisant une pullulanase, mais aussi d'obtenir un sirop de maltose présentant une teneur réduite en maltosyl-1,6 maltose et donc en maltosyl-1,6 maltitol après hydrogénation.

L'étape de saccharification peut être conduite également totalement ou partiellement en présence d'α-amylase fongique.

En fin de saccharification, il est possible d'ajouter un peu d'α-amylase, ce qui améliore généralement les étapes subséquentes de filtration. Les quantités et les conditions d'action des différentes enzymes mises en oeuvre dans les étapes de liquéfaction et de saccharification du lait d'amidon sont généralement celles qui sont recommandées pour l'hydrolyse de l'amidon et sont bien connues de l'homme du métier.

On effectue la saccharification jusqu'à ce que l'hydrolysate de maltose contienne au moins 87 %, de préférence au moins 92 %, et plus préférentiellement au moins 96 % en poids de maltose.

L'hydrolysate ainsi saccharifié est ensuite filtré sur filtre à précouche ou par microfiltration sur membranes, puis déminéralisé.

A ce stade du procédé, il est éventuellement possible d'effectuer sur cet hydrolysate saccharifié et purifié, un tamisage moléculaire pour contrôler la teneur en maltotriose du sirop de maltose, c'est-à-dire pour appauvrir plus ou moins, ou pas du tout, le sirop de maltose en maltotriose. Cette étape de tamisage moléculaire peut permettre ainsi de récupérer :

- soit une première fraction enrichie en maltose et oligosaccharides supérieurs et une seconde fraction enrichie en glucose ;

- soit une première fraction enrichie en oligosaccharides supérieurs et une seconde fraction enrichie en maltose et glucose ;

5       - soit, enfin, une première fraction enrichie en oligosaccharides supérieurs, une deuxième fraction enrichie en maltose et une troisième fraction enrichie en glucose.

Cette étape de tamisage moléculaire peut consister, par exemple, en une étape de séparation chromatographique ou en une étape de séparation sur membranes.

10       L'étape de fractionnement chromatographique est effectuée de manière connue en soi, de façon discontinue ou continue (lit mobile simulé), sur des adsorbants du type résines cationiques, ou sur des zéolithes fortement acides, chargées préférentiellement à l'aide d'ions alcalins ou  
15       alcalino-terreux tels que le calcium ou le magnésium mais plus préférentiellement à l'aide d'ions sodium.

En lieu et place de l'étape de séparation chromatographique, il est possible de mettre en oeuvre une  
20       étape de séparation par nanofiltration sur membranes. Des membranes de différents diamètres de pores sont fabriquées à partir de nombreux polymères et copolymères du type polysulfones, polyamides, polyacrylonitrates, polycarbonates, polyfuranes, etc.

Des exemples de l'utilisation de telles membranes  
25       sont décrits notamment dans les documents US-A-4.511.654, US-A-4.429.122 et WO-A-95/10627.

L'hydrolysate de maltose ainsi obtenu peut alors être facilement hydrogéné catalytiquement.

L'hydrogénation d'un tel hydrolysate s'effectue  
30       conformément aux règles de l'art qui conduisent par exemple à la production de sorbitol à partir du glucose.

On peut utiliser pour cette étape aussi bien des catalyseurs à base de ruthénium que des catalyseurs au

nickel de RANEY. On préfère cependant utiliser des catalyseurs au nickel de RANEY qui sont moins onéreux.

5 Dans la pratique, on utilise de 1 à 10 % en poids de catalyseur par rapport à la matière sèche de l'hydrolysât soumis à l'hydrogénation. L'hydrogénation s'effectue de préférence sur un hydrolysât dont la matière sèche est comprise entre 15 et 50 %, dans la pratique voisine de 30 à 45 %, sous une pression d'hydrogène comprise entre 20 et 200 bars. Elle peut être effectuée de manière continue ou  
10 discontinue.

Lorsque l'on opère de manière discontinue, la pression d'hydrogène utilisée est généralement comprise entre 30 et 60 bars et la température à laquelle se déroule l'hydrogénation est comprise entre 100 et 150°C. On veille  
15 aussi à maintenir le pH du milieu d'hydrogénation par l'addition de soude ou de carbonate de soude par exemple, mais sans dépasser un pH de 9,0. Cette manière de faire permet d'éviter l'apparition de produits de cracking ou d'isomérisation.

20 On arrête la réaction lorsque la teneur du milieu réactionnel en sucres réducteurs est devenue inférieure à 1 %, de préférence encore inférieure à 0,5 % et plus particulièrement inférieure à 0,1 %.

Après refroidissement du milieu réactionnel, on  
25 élimine le catalyseur par filtration et on déminéralise le sirop de maltitol ainsi obtenu sur des résines cationiques et anioniques. A ce stade, les sirops contiennent au moins 85 % de maltitol.

Selon un premier mode de réalisation du procédé, on  
30 met en oeuvre sur le sirop de maltitol obtenu à l'étape d'hydrogénation précédente, la succession des étapes consistant à :

- effectuer éventuellement un fractionnement chromatographique, connu en soi, de manière à obtenir une fraction riche en maltitol et une fraction plus ou moins riche en maltotriitol en fonction de la forme des cristaux désirée ;

5

- concentrer la fraction riche en maltitol ;

- cristalliser et séparer les cristaux de maltitol formés ;

- recycler les eaux-mères de cristallisation en amont de l'étape de fractionnement chromatographique.

10

Selon un deuxième mode de réalisation du procédé, on met en oeuvre sur le sirop de maltitol obtenu à l'étape d'hydrogénation précédente, la succession des étapes suivantes consistant à :

15

- concentrer le sirop de maltitol ;

- cristalliser et séparer les cristaux de maltitol formés.

Selon un troisième mode de réalisation du procédé, on met en oeuvre sur le sirop de maltitol obtenu à l'étape d'hydrogénation précédente, la succession des étapes suivantes consistant à :

20

- effectuer éventuellement une hydrolyse enzymatique du sirop de maltitol, au moyen par exemple d'une amyloglucosidase immobilisée ou non de manière à transformer

25

le maltotriitol éventuellement présent en maltitol ;

- concentrer le sirop de maltitol ainsi obtenu ;

- cristalliser et séparer les cristaux de maltitol formés.

L'invention sera maintenant décrite à l'aide de l'exemple qui suit donné uniquement à titre illustratif et non limitatif.

30

**EXEMPLE****1. Conditions des essais**

Le sirop à cristalliser est concentré à 80 % de matières sèches, placé dans un cristallisateur de laboratoire et stabilisé en température à 50°C, puis une amorce de MALTISORB<sup>R</sup> (maltitol cristallisé commercialisé par la Demanderesse) à raison de 1 % / matière sèche, est ajoutée et le cristallisateur est refroidi sous agitation lente jusqu'à 20°C, à raison de 0,3°C par heure. Après turbinage et clairçage à l'éthanol, les cristaux sont séchés et observés au microscope électronique à balayage.

**2. Résultats**

Différentes bases sont mises en oeuvre ; leur composition et la forme des cristaux obtenus sont résumées dans le tableau suivant.

	<b>COMPOSITION</b>	<b>ASPECT DES CRISTAUX</b>
	DP2H > 99 %	homogènes, de forme bipyramidale
20	DP2H : 93,5 % DP3H : 3,8 % Sup. : 2,7 % DP1H : 5,2 %	hétérogènes, de formes bipyramidale et prismatique
25	DP2H : 90,1 % DP3H : 0,9 % DP4H : 3,8 % DP2H : 96 % DP3H : 4 %	homogènes, de forme bipyramidale
30	DP1H = sorbitol DP2H = maltitol DP3H = maltotriitol DP4H = maltotétraitol Sup. = maltotétraitol et homologues supérieurs	homogènes, de forme prismatique

## REVENDICATIONS

1. Cristaux de maltitol modifiés, caractérisés par le fait qu'ils sont de forme bipyramidale comprenant deux tétraèdres réguliers juxtaposés par leur base de section carrée de 50 à 500  $\mu\text{m}$  environ de côté, constituant ainsi des octaèdres réguliers d'environ 50 à 500  $\mu\text{m}$  de longueur d'arête.
2. Composition cristalline de maltitol, caractérisée par le fait qu'elle est constituée de cristaux de maltitol conformes à la revendication 1.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait qu'elle présente une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur en maltotriitol, en poids sur matière sèche, inférieure à 1 %.
4. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait qu'elle présente une teneur réduite en maltosyl-1,6 maltitol.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait qu'elle est susceptible d'être obtenue par cristallisation d'un sirop de maltitol présentant une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur en maltotriitol inférieure à 1 % en poids sur matière sèche.
6. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait qu'il consiste à cristalliser un sirop de maltitol présentant une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et plus

préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur en maltotriitol inférieure 1 % en poids sur matière sèche.

5 7. Cristaux de maltitol modifiés, caractérisés par le fait qu'ils sont de forme prismatique, se terminant par des faces planes constituant un tétraèdre, et qu'ils ont une longueur de 100 à 400  $\mu\text{m}$  et une largeur d'environ 20 à 100  $\mu\text{m}$ .

10 8. Composition cristalline de maltitol, caractérisée par le fait qu'elle est constituée de cristaux de maltitol conformes à la revendication 7.

15 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'elle présente une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur en maltotriitol supérieure ou égale à 4 %.

10. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait qu'elle présente une teneur réduite en maltosyl-1,6 maltitol.

20 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée par le fait qu'elle est susceptible d'être obtenue par cristallisation d'un sirop de maltitol présentant une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et  
25 plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur en maltotriitol supérieure ou égale à 4 % en poids sur matière sèche.

30 12. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé par le fait qu'il consiste à cristalliser un sirop de maltitol présentant une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur

en maltotriitol supérieure ou égale à 4 % en poids sur matière sèche.

5 13. Composition cristalline de maltitol, caractérisée par le fait qu'elle comprend des cristaux de maltitol conformes aux revendications 1 et 7.

10 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait qu'elle présente une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur en maltotriitol, en poids sur matière sèche, comprise entre 1 et 4 %.

15 15. Composition selon la revendication 13 ou 14, caractérisée par le fait qu'elle présente une teneur réduite en maltosyl-1,6 maltitol.

20 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée par le fait qu'elle est susceptible d'être obtenue par cristallisation d'un sirop de maltitol présentant une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur en maltotriitol, en poids sur matière sèche, comprise entre 1 et 4 %.

25 17. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé par le fait qu'il consiste à cristalliser un sirop de maltitol présentant une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur en maltotriitol, en poids sur matière sèche, comprise entre 1 et 4 %.

30 18. Procédé pour orienter la forme des cristaux de maltitol, caractérisé par le fait qu'il consiste à contrôler



la teneur en maltotriitol du sirop de maltitol à cristalliser.

19. Utilisation de maltotriitol pour modifier ou contrôler la forme des cristaux de maltitol.

en maltotriitol supérieure ou égale à 4 % en poids sur matière sèche.

5 13. Composition cristalline de maltitol, caractérisée par le fait qu'elle comprend des cristaux de maltitol conformes aux revendications 1 et 7.

10 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait qu'elle présente une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur en maltotriitol, en poids sur matière sèche, comprise entre 1 et 4 %.

15 15. Composition selon la revendication 13 ou 14, caractérisée par le fait qu'elle présente une teneur réduite en maltosyl-1,6 maltitol.

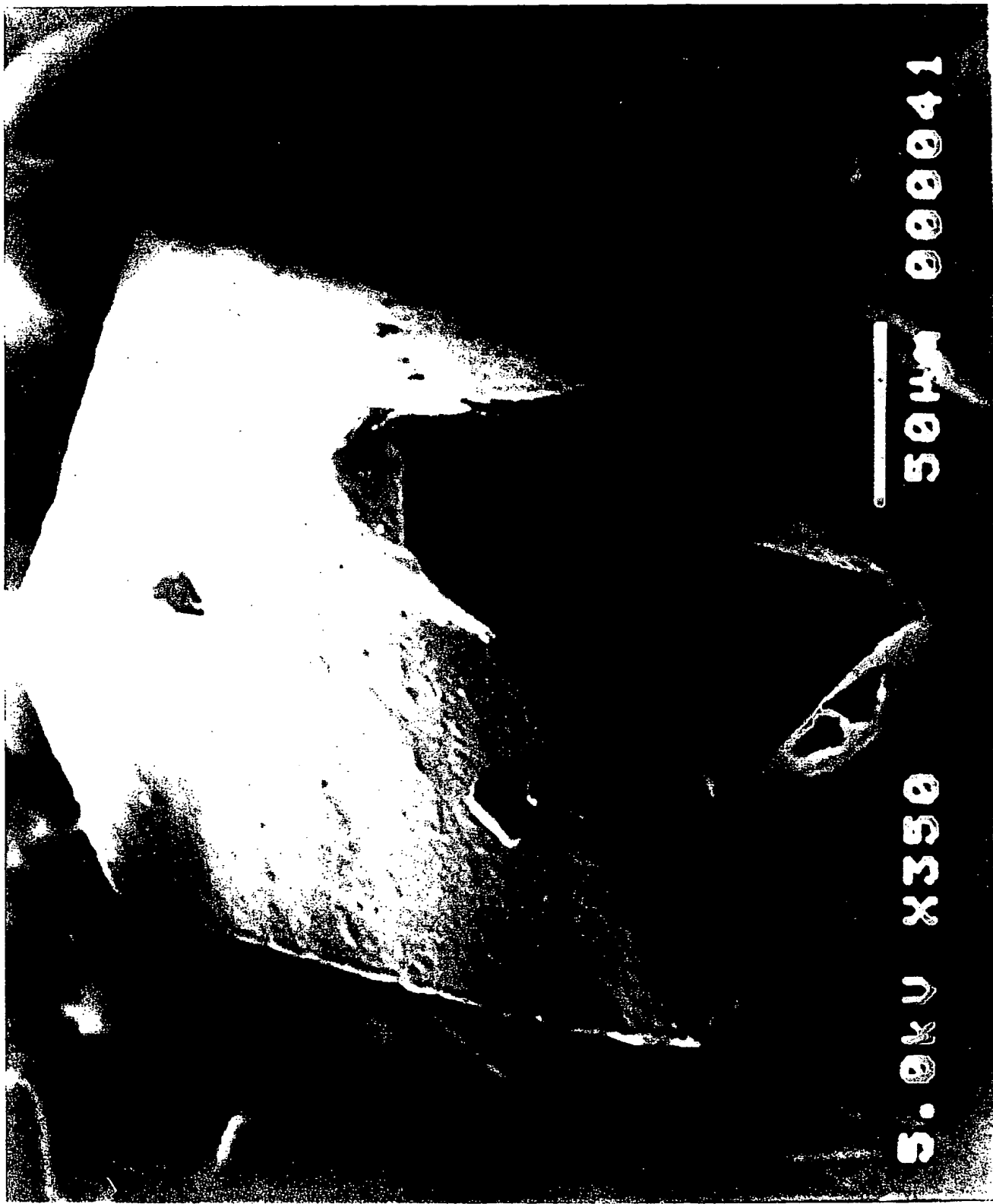
20 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée par le fait qu'elle est susceptible d'être obtenue par cristallisation d'un sirop de maltitol présentant une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur en maltotriitol, en poids sur matière sèche, comprise entre 1 et 4 %.

25 17. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé par le fait qu'il consiste à cristalliser un sirop de maltitol présentant une richesse en maltitol supérieure ou égale à 87 %, de préférence supérieure ou égale à 92 %, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 96 % et une teneur en maltotriitol, en poids sur matière sèche, comprise entre 30 1 et 4 %.

18. Procédé pour orienter la forme des cristaux de maltitol d'une forme bipyramidale vers une forme prismatique ou réciproquement, caractérisé par le fait qu'il consiste à

contrôler la teneur en maltotriitol du sirop de maltitol à cristalliser.

19. Utilisation de maltotriitol pour modifier ou orienter la forme des cristaux de maltitol d'une forme bipyramidale vers une forme prismatique ou réciproquement.
- 5



5014 000041

5.04 U X330

Fig.1

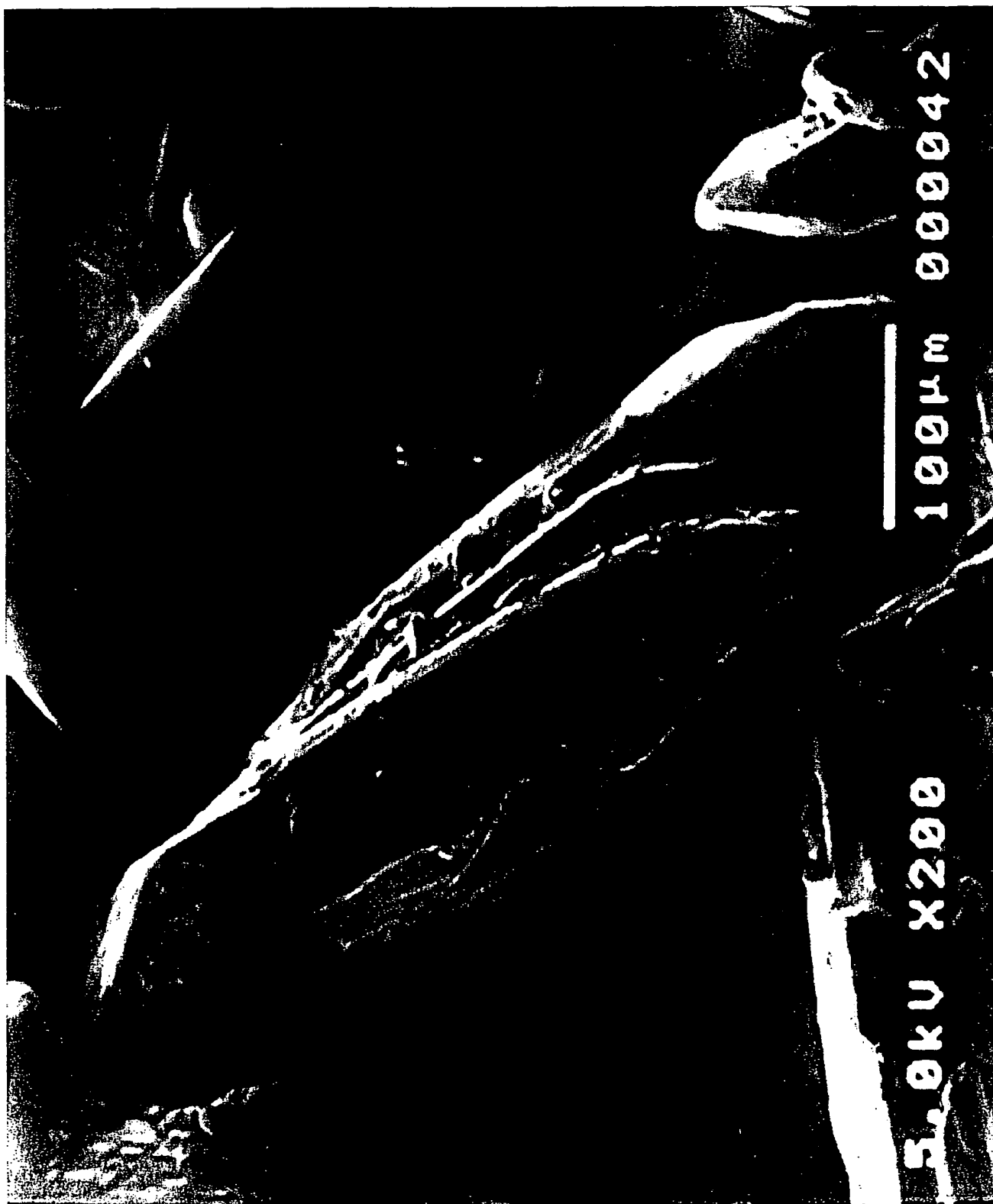


Fig.2